

Family list

1 family member for: **JP9175837**

Derived from 1 application

1 ELECTRICALLY CONDUCTIVE TRANSPARENT FILM AND ITS PRODUCTION

Inventor: UMIGAMI AKIRA; HATTORI TETSUJI

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

EC:

IPC: C03C17/245; C23C14/08; H01B5/14 (+11)

Publication info: JP9175837 A - 1997-07-08

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

ELECTRICALLY CONDUCTIVE TRANSPARENT FILM AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9175837
Publication date: 1997-07-08
Inventor: UMIGAMI AKIRA; HATTORI TETSUJI
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
Classification:
- international: **C03C17/245; C23C14/08; H01B5/14; H01B13/00;
H01B5/14; C03C17/23; C23C14/08; H01B5/14;
H01B13/00; H01B5/14; (IPC1-7): C03C17/245;
C23C14/08; H01B5/14; H01B13/00**
- european:
Application number: JP19950340156 19951227
Priority number(s): JP19950340156 19951227

Report a data error here

Abstract of JP9175837

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrically conductive transparent film composed of an amorphous oxide containing In, Zn, O and a specific element as essential constituent elements and exhibiting excellent electrical conductivity and light-transmittance even in the case of forming a film at a low substrate temperature. **SOLUTION:** This film is composed of an amorphous oxide containing In, Zn, O and one or more kinds of halogens (preferably F) as essential constituent elements at an atomic ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of preferably 0.55-0.9. The constituent elements may further contain as necessary one or more kind of a 3rd metal element having a valence of ≥ 3 (e.g. Sn) at an atomic ratio (total 3rd element)/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{total 3rd element})$ of ≤ 0.2 . The atomic ratio of the total halogen (total halogen)/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{total 3rd element})$ is preferably adjusted to ≤ 0.3 .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175837

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/245			C 0 3 C 17/245	A
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	D
H 0 1 B 5/14			H 0 1 B 5/14	A
13/00	5 0 3		13/00	5 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-340156	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日	(72) 発明者	海上 暁 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	服部 哲治 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 透明導電膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示パネルの透明電極等として利用される透明導電膜については、樹脂基板上にも導電性および光透過性に優れたものを形成することができるよう、低基板温度下に成膜した場合にも優れた導電性および優れた光透過性を示すことが望まれているが、従来の透明導電膜ではこのような要望を満たすことができない。

【解決手段】 インジウム (I n) , 亜鉛 (Z n) , 酸素 (O) および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物によって透明導電膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O) および少なくとも 1 種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 2】 インジウムの原子比 $In / (In + Zn)$ が 0.55 ~ 0.9 である、請求項 1 に記載の透明導電膜。

【請求項 3】 インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O) および少なくとも 1 種のハロゲンの他に価数が正 3 価以上である少なくとも 1 種の第 3 金属元素を構成元素とし、前記第 3 金属元素の総量の原子比 (全第 3 金属元素) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.2 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の透明導電膜。

【請求項 4】 ハロゲンの総量の原子比 (全ハロゲン) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.3 以下である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜。

【請求項 5】 ハロゲンがフッ素である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の透明導電膜。

【請求項 6】 少なくとも 1 種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットまたは少なくとも 1 種のハロゲンを含んでいる成膜ガスを用いたスパッタリング法によって、インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O) および少なくとも 1 種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 7】 インジウムの原子比 $In / (In + Zn)$ が 0.55 ~ 0.9 の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 価数が正 3 価以上である少なくとも 1 種の第 3 金属元素を含んでいるスパッタリングターゲットを用いて、インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O), 少なくとも 1 種のハロゲンおよび前記第 3 金属元素を構成元素とし、該第 3 金属元素の総量の原子比 (全第 3 金属元素) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.2 以下の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 6 または請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 ハロゲンの総量の原子比 (全ハロゲン) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.3 以下の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】 ハロゲンがフッ素である、請求項 6 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】 少なくとも 1 種のハロゲンを含んでいる蒸着材料または少なくとも 1 種のハロゲンを含んでいる成膜ガスを用いたイオンプレーティング法によって、インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O) および少なくとも 1 種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質

酸化物からなる透明導電膜を成膜することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 12】 インジウムの原子比 $In / (In + Zn)$ が 0.55 ~ 0.9 の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 価数が正 3 価以上である少なくとも 1 種の第 3 金属元素を含んでいる蒸着材料を用いて、インジウム (In), 亜鉛 (Zn), 酸素 (O), 少なくとも 1 種のハロゲンおよび前記第 3 金属元素を構成元素とし、該第 3 金属元素の総量の原子比 (全第 3 金属元素) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.2 以下の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 11 または請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 ハロゲンの総量の原子比 (全ハロゲン) / $(In + Zn + \text{全第 3 金属元素})$ が 0.3 以下の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜する、請求項 11 ~ 請求項 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】 ハロゲンがフッ素である、請求項 11 ~ 請求項 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】 電気絶縁性の透明基板と、この透明基板上に形成された透明導電膜とを有し、前記透明導電膜が、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の透明導電膜からなることを特徴とする透明導電積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明導電膜およびその製造方法ならびに透明導電積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体産業の発展はめざましく、特に液晶表示装置は軽量化、薄型化が可能であることから、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ等の OA 機器へ活発に導入されている。この液晶表示装置の表示パネル (液晶表示パネル) では、片面に所定パターンの透明電極を有している基材が 2 枚、透明電極同士が対向するようにして所定間隔で配置されており、当該 2 枚の基材の間には液晶が封入されている。

【0003】 上記の透明電極は、通常、透明基板上に直接またはカラーフィルターを介して形成されており、前記の透明基板としては従来よりガラス基板が用いられているが、最近では、液晶表示装置のより一層の軽量化を図るため、透明ガラス基板に代えて透明樹脂基板 (フィルム状物およびシート状物を含む。) が用いられるようになってきた。また、透明電極としては、スズ添加酸化インジウム膜 (以下「ITO 膜」と略記する。) からなるものが多用されている。

【0004】 ITO 膜は、一般に基板温度を 200℃ 以上にして成膜することにより、高い導電性 (低い電気抵抗率) と可視光領域での高い光透過性を示すようになる。このため、耐熱性がガラス基板に比べて低い透明樹脂基板上に導電性および光透過性が共に高い ITO 膜を

成膜することは困難である。また、基板温度を高くして透明樹脂基板上、特に透明樹脂フィルム上にITO膜を成膜すると、成膜後に前記透明樹脂フィルムに反りが生じ易いことから、製品の歩留りが低下する。透明樹脂基板上に成膜するITO膜の膜厚を厚くすることにより、低基板温度下においても表面抵抗の低いITO膜を成膜することができるが、この場合には当該ITO膜の光透過性が低下する他、高基板温度下に成膜した場合と同様に、透明樹脂基板が透明樹脂フィルムであるときには成膜後の透明樹脂フィルムに反りが生じ易くなる。

【0005】ところで、前述のような利点を有している液晶表示装置に対しては、近年、大面積化、高精細化、低駆動電力化、高コントラスト化等の要望が高まっている。このような要望に応える手法の1つとして、液晶表示パネルに必要な不可欠な構成部材の一つである透明電極の低電気抵抗化および高透明化があり、液晶表示装置のより一層の軽量化を図るための透明樹脂基板の使用と相俟って、低基板温度下で成膜した場合でも優れた導電性および優れた光透過性を示す透明導電膜の開発が望まれている。

【0006】低基板温度下で成膜した場合でも高い導電性および高い光透過性を示す透明導電膜としては、金属酸化物にフッ素もしくはフッ素化合物をドーピングした透明導電膜で、金属酸化物の構成元素がZn, In, Cdまたはこれらの金属を含む合金である透明導電膜が知られている(特開昭63-241805号公報参照)。また、特開平6-318406号公報に示されているように、スパッタリングターゲットとして In_2O_3 -ZnO系材料を用いてスパッタリング成膜を行うことにより、非晶質でありながら低電気抵抗の透明導電膜を低基板温度下においても得ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭63-241805号公報において実施例として具体的に示されている唯一の透明導電膜であるフッ素ドーピング酸化亜鉛膜の導電率は最高でも 1050Scm^{-1} であり、液晶表示パネル用の透明電極に対する現在の要望を必ずしも満足し得るものではない。また、当該透明導電膜の光透過特性は、波長550nmの光に対して85~87%であり、液晶表示パネル用の透明電極に対する現在の要望を必ずしも満足し得るものではない。そして、特開平6-318406号公報に開示されている非晶質透明導電膜についても、その光透過特性は液晶表示パネル用の透明電極に対する現在の要望を必ずしも満足し得るものではない。

【0008】本発明の第1の目的は、低基板温度下に成膜した場合にも優れた導電性および優れた光透過性を示す透明導電膜およびその製造方法を提供することにある。

【0009】また、本発明の第2の目的は、低基板温度

下に成膜した場合にも優れた導電性および光透過性を示す透明導電膜を備えた、透明導電積層体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成する本発明の透明導電膜は、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなることを特徴とするものである。

10 【0011】また、上記第1の目的を達成する本発明の透明導電膜の製造方法は、少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットまたは少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスを用いたスパッタリング法によって、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することを特徴とするものである(以下、この方法を「方法I」という。)

20 【0012】上記第1の目的を達成する本発明の透明導電膜の他の製造方法は、少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料または少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスを用いたイオンプレーティング法によって、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することを特徴とするものである(以下、この方法を「方法II」という。)

30 【0013】そして、上記第2の目的を達成する本発明の透明導電積層体は、電気絶縁性の透明基板と、この透明基板上に形成された透明導電膜とを有し、前記透明導電膜が上述した本発明の透明導電膜からなることを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず本発明の透明導電膜について説明すると、この透明導電膜は上述したようにインジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなる。

40 【0015】ここで、本発明でいう「非晶質酸化物」とは、『セラミックスのキャラクタリゼーション技術』(社団法人窯業協会発行、1987年、第44~45頁)に記載されている内部標準法に準じて酸化物中の結晶質を測定し、残量を非晶質とした場合に、非晶質の含有量が50重量%以上である酸化物を意味する。内部標準法はX線回折法による定量分析の一法であり、ここでいう「内部標準法に準じて酸化物中の結晶質を測定する」とは具体的には次のようにして行われる。

50 【0016】まず、非晶質の割合を測定しようとする薄膜試料と同じ膜厚の In_2O_3 薄膜を石英ガラス基板上

に形成し、この In_2O_3 薄膜を 1000°C で焼成して結晶化の度が 100% に近い状態にし、この状態の In_2O_3 薄膜についてX線の回折強度（以下「回折強度I」という。）を測定する。次に、非晶質の割合を測定しようとする薄膜試料についてX線の回折強度（以下「回折強度II」という。）を測定し、この回折強度IIにおいて In_2O_3 のピーク位置に相当する部分の回折強度を前記の回折強度Iと比較することにより、当該薄膜試料中の結晶質の割合を算出する。

【0017】非晶質の含有量（上記の定義に基づく非晶質の含有量）は 70 重量%以上であることが好ましく、 80 重量%以上であることがより好ましい。なお、上記の非晶質酸化物中の酸素は部分的に欠損している場合がある。また、この酸化物には混合物、組成物、固溶体等、全ての形態の酸化物が含まれる。

【0018】本発明の透明導電膜におけるインジウム（In）の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は、当該原子比が 0.55 未満では導電性の高い透明導電膜を得ることが困難になり、当該原子比が 0.9 を超えるとエッチング性あるいは耐熱性の高い透明導電膜を得ることが困難になることから、 $0.55\sim 0.9$ であることが好ましい。インジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は $0.6\sim 0.9$ であることがより好ましく、 $0.7\sim 0.9$ であることが特に好ましい。

【0019】また、本発明の透明導電膜は、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、酸素（O）および少なくとも1種のハロゲンの他に、価数が正3価以上である少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としていてもよい。この第3金属元素の具体例としては、スズ（Sn）、アルミニウム（Al）、アンチモン（Sb）、ガリウム（Ga）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）、ジルコニウム（Zr）、ゲルマニウム（Ge）、バナジウム（V）、タングステン（W）、ランタン（La）、ルテニウム（Ru）が挙げられる。これらの第3金属元素の中でも、導電性が向上するという観点から、スズ（Sn）が特に好ましい。

【0020】上記第3金属元素の総量の原子比（全第3金属元素）/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ が 0.2 を超えると導電性が低くなるので、当該第3金属元素の総量の原子比は 0.2 以下とすることが好ましく、 0.1 以下とすることが特に好ましい。

【0021】一方、本発明の透明導電膜における必須構成元素であるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ は、 $0.01\sim 0.3$ であることが好ましい。ハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ が 0.01 未満ではハロゲンを添加したことによる導電性や光透過性の向上が実質的に認められなくなり、この原子比が 0.3 を超えると導電性が低下する。ハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元$

素）は 0.2 以下であることがより好ましい。なお、ハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ を求めるにあたって当該透明導電膜が上述した第3金属元素を構成元素としていないものである場合には、上記の式において全第3金属元素の値を 0 として算出する。

【0022】上記のハロゲンの具体例としてはフッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨ素（I）が挙げられるが、他のハロゲンを構成元素とした場合よりもより電気抵抗の低い透明導電膜が得られるという観点から、特にフッ素が好ましい。

【0023】本発明の透明導電膜は、基板温度を例えば室温として成膜した場合でも、膜厚が 150nm のときの比抵抗が概ね $3\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 以下という高い導電性を示す。また、本発明の透明導電膜は、基板温度を例えば室温として成膜した場合でも、波長 550nm の光に対して 150nm 厚で 95% 程度乃至はそれ以上という高い光透過性を示す。当該透明導電膜の膜厚は、その用途等に応じて、概ね $20\sim 300\text{nm}$ の範囲内で適宜選択可能である。

【0024】このような特性を有する本発明の透明導電膜は、液晶表示パネル用の透明電極、液晶表示パネル等に用いられるカラーフィルタ用の透明電極、エレクトロルミネッセンスパネル（表示パネルまたは面光源。以下同じ。）用の透明電極等の種々の用途の透明電極や、透明配線として、またはこれらの材料として好適である。そして、透明樹脂基板上に成膜された本発明の透明導電膜を液晶表示パネル用の透明電極またはその材料として用いた場合には、液晶表示装置の軽量化を図ると共にその大面積化、高精細化、低駆動電力化、高コントラスト化等を図ることが可能になる。

【0025】本発明の透明導電膜は、塗布熱分解法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、CVD法等、種々の方法により成膜することが可能であるが、得られる透明導電膜の性能、生産性等の観点から、以下に詳述する本発明の方法Iまたは方法IIにより成膜することが特に好ましい。

【0026】本発明の方法Iは、前述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットまたは少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガス（方法Iにおいては、スパッタリング時の雰囲気を形成するために装置内に導入されるガスをいう。以下同じ。）を用いたスパッタリング法（反応性スパッタリング法を含む。）によって、前述した本発明の透明導電膜を成膜するものである。

【0027】少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットとハロゲンを含んでいない成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法IA」といい、ハロゲンを含んでいないスパッタリングターゲットと少なくとも1種のハロゲンを含

んでいる成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法I B」といい、少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットと少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法I C」といって、これらの方法毎に詳述する。

【0028】まず方法I Aについて説明すると、この方法I Aでは、上述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットとハロゲンを含んでいない成膜ガスとを用いる。前記のスパッタリングターゲットは、当該スパッタリングターゲットをスパッタリングすることによってインジウムの原子比 $I n / (I n + Z n)$ およびハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）／（ $I n + Z n +$ 全第3金属元素）がそれぞれ所望値の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することができるものであればよい。また、スパッタリングは一元でも多元でもよいが、成膜ガスについての組成の最適化が容易である、均質かつ大面積の膜を得易い等の理由から、一元スパッタが好ましい。多元スパッタの場合には全てのスパッタリングターゲットのうちの少なくとも1つが、少なくとも1種のハロゲンを含んでいけばよい。

【0029】なお、ハロゲンの総量の原子比を表す上記の式中の「第3金属元素」は後述するように任意成分であり、当該第3金属元素を含有していない場合には、上記の式における「全第3金属元素」の値を0としてハロゲンの総量の原子比を計算する。

【0030】方法I Aのうちで一元スパッタにより目的とする透明導電膜を成膜する場合、スパッタリングターゲットとしては、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛、 $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ 、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなり、インジウム、亜鉛およびハロゲンを含んでいるものを用いることができる。上記のスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(1)～(13)のものが挙げられる。

【0031】(1) 酸化インジウムおよび／またはハロゲン化インジウム（フッ化インジウム、塩化インジウム等）と、酸化亜鉛および／またはハロゲン化亜鉛（フッ化亜鉛、塩化亜鉛等）との混合物からなる焼結体ターゲットで、ハロゲン化インジウムおよびハロゲン化亜鉛のうちの少なくとも一方を含有するもの。

(2) 酸化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムと、酸化亜鉛および／またはハロゲンが固溶した酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲットで、ハロゲンが固溶した酸化インジウムおよびハロゲン

が固溶した酸化亜鉛のうちの少なくとも一方を含有するもの。

【0032】(3) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ にハロゲンが固溶した六方晶層状化合物の少なくとも1種からなる焼結体ターゲット。なお、六方晶層状化合物を表す前記の式において m の値を $2 \sim 20$ に限定する理由は、 m の値が前記の範囲外では六方晶層状化合物にならないからである（以下同じ。）。

(4) 酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上にハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

【0033】(5) 酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

(6) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

【0034】(7) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムおよび／または酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

(8) 酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上に酸化亜鉛からなるタブレットおよび／または酸化亜鉛粉末ならびにハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

【0035】(9) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムおよび／または酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲットで、前記の混合物に含まれている各物質のうちの少なくとも1つにハロゲンが固溶しているもの。

(10) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムおよび／または酸化亜鉛と、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲット。

(11) $I n_2 O_3 (Z n O)$ 、 $(m = 2 \sim 20)$ で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種とハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲット。

10

20

30

40

50

【0036】(12)酸化亜鉛からなる焼結体ディスクの上にハロゲン化インジウムからなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末を必要量配置してなるターゲット。

(13) In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim 20$)、酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した In_2O_3 (ZnO)。

($m=2\sim 20$) のうちから選ばれた物質同士の混合物からなり、インジウム、亜鉛およびハロゲンを含有しているターゲット。

【0037】また、方法IAのうちで多元スパッタにより目的とする透明導電膜を成膜する場合、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛、 In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim 20$)、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した In_2O_3 (ZnO)。

($m=2\sim 20$) から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなるものを1つのターゲットとして、計2つ以上のターゲットをスパッタリングターゲットとして用いることができる。このとき、全てのターゲットのうちの少なくとも1としてインジウムおよび／または亜鉛ならびにハロゲンを含んでいるものを用い、スパッタリングターゲット全体をみたときにインジウム、亜鉛およびハロゲンを含んでいるものを用いる。上記のスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(20)～(24)のものが挙げられる。

【0038】(20)酸化インジウムからなる焼結体ターゲットと、ハロゲン化亜鉛からなる焼結体ターゲット。

(21)酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲットと、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛からなる焼結体ターゲット。

(22) In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種からなる焼結体ターゲットと、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛からなる焼結体ターゲット。

(23) In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムおよび／または酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲットと、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛からなる焼結体ターゲット。

(24)酸化亜鉛からなる焼結体ターゲットと、ハロゲン化インジウムからなる焼結体ターゲット。

【0039】スパッタリングターゲットに含ませるハロゲンの具体例としてはフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨ素(I)が挙げられる。一元スパッタおよび多元スパッタのいずれにおいても、スパッタリングターゲットに含まれているハロゲンは1種のみであって

もよいし、2種以上であってもよい。本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、透明導電膜の構成元素とするハロゲンとしてはフッ素が特に好ましいので、スパッタリングターゲットに含ませるハロゲンとしてもフッ素が特に好ましい。

【0040】方法IAによって透明導電膜を成膜する場合、スパッタリングターゲット全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ と成膜された透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ との間には若干のずれが生じることがある。したがって、スパッタリングターゲット全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.55～0.9であることが好ましいわけであるが、上記(1)～(3)、(9)～(11)および(13)のスパッタリングターゲットのように1枚の焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いた一元スパッタによってインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.55～0.9である透明導電膜を成膜しようとする場合には、前記のスパッタリングターゲットにおけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ を概ね0.45～0.9とすることが好ましい。

【0041】同様に、方法IAによって透明導電膜を成膜する場合、スパッタリングターゲット全体におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/($\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素}$)と成膜された透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/($\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素}$)との間には若干のずれが生じることがある。したがって、スパッタリングターゲット全体におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/($\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素}$)は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、上記(1)～(3)、(9)～(11)および(13)のスパッタリングターゲットのように1枚の焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いた一元スパッタによってハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/($\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素}$)が0.3以下である透明導電膜を成膜しようとする場合には、前記のスパッタリングターゲットにおけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/($\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素}$)を概ね0.35以下とすることが好ましい。

【0042】インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンの他に価数が正3価以上である少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている透明導電膜を方法IAによって成膜する場合には、インジウム(In)、亜鉛(Zn)および少なくとも1種のハロゲンの他に所望の第3金属元素を含んでいるスパッタリングターゲットを用いる。

【0043】ここで、方法IAという「第3金属元素を

含んでいるスパッタリングターゲット」とは、スパッタリングターゲットが1枚の板状物である場合には、当該スパッタリングターゲットがその構成元素として第3金属元素を少なくとも1種含んでいることを意味し、スパッタリングターゲットが1枚のディスクと当該ディスク上に配置されたタブレットおよび／または粉末からなっている場合には、前記ディスク、タブレットおよび粉末のうちの少なくとも1つがその構成元素として第3金属元素を少なくとも1種含んでいることを意味する。また、多元スパッタの場合には、全てのスパッタリングターゲットのうちの少なくとも1つが、前述した「第3金属元素を含んでいるスパッタリングターゲット」であることを意味する。

【0044】第3金属元素の具体例としては、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、ジルコニウム(Zr)、ゲルマニウム(Ge)、バナジウム(V)、タングステン(W)、ランタン(La)、ルテニウム(Ru)が挙げられる。これらの第3金属元素の中でも、前述のようにスズ(Sn)が特に好ましいので、スパッタリングターゲットに含ませる第3金属元素としてもスズ(Sn)が特に好ましい。

【0045】上記の第3金属元素は、単体、酸化物、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、沃化物等。以下同じ。)等の状態で1枚のスパッタリングターゲット中に含まれていてもよいし、他の物質に固溶した状態で1枚のスパッタリングターゲット中に含まれていてもよい。スパッタリングターゲットがディスクとこのディスクの上に配置されたタブレットおよび／または粉末とからなる場合には、上記の第3金属元素の単体、酸化物、ハロゲン化物等や、当該第3金属元素が固溶している酸化インジウムまたはハロゲン化インジウム、当該第3金属元素が固溶している酸化亜鉛またはハロゲン化亜鉛、当該第3金属元素とインジウムおよび／または亜鉛との合金等を前記のタブレットおよび／または粉末として用いることができる。また、多元スパッタの場合には、全てのスパッタリングターゲットのうちの1つとして、上記の第3金属元素の単体、酸化物、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、沃化物等。以下同じ。)等や、当該第3金属元素が固溶している酸化インジウムまたはハロゲン化インジウム、当該第3金属元素が固溶している酸化亜鉛またはハロゲン化亜鉛、当該第3金属元素とインジウムおよび／または亜鉛との合金等を用いることもできる。

【0046】スパッタリングターゲット全体における第3金属元素の総量の原子比(全第3金属元素)/(In+Zn+全第3金属元素)は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。透明導電膜における第3金属元素の総量の原子比(全第3金属元素)/(In+Z

n+全第3金属元素)は、前述のように0.2以下であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましい。

【0047】方法IAにおいては、スパッタリングターゲットが酸素(O)を含んでいる場合には、アルゴンガス等の不活性ガスからなる成膜ガスまたは不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなる成膜ガスを用いる。また、スパッタリングターゲットが酸素(O)を含んでいない場合には、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなる成膜ガスを用いる。酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用することの要否および酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用する場合の酸素ガスの使用量(導入量)は、スパッタリングターゲットの組成、目的とする透明導電膜の組成、成膜条件等を勘案し、酸素(O)についての組成補償が必要であるか否かに応じて適宜決定される。

【0048】なお、方法IAという「酸素(O)を含んでいるスパッタリングターゲット」とは、スパッタリングターゲットが1枚の板状物である場合には、当該スパッタリングターゲットがその構成元素として酸素(O)を含んでいることを意味し、スパッタリングターゲットが1枚のディスクと当該ディスク上に配置されたタブレットおよび／または粉末からなる場合には、前記ディスク、タブレットおよび粉末のうちの少なくとも1つがその構成元素として酸素(O)を含んでいることを意味する。また、多元スパッタの場合には、全てのスパッタリングターゲットのうちの少なくとも1つが、前述した「酸素(O)を含んでいるスパッタリングターゲット」であることを意味する。方法IAにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0049】次に、方法IBについて説明する。方法IBは、前述したように、ハロゲンを含んでいないスパッタリングターゲットと少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いたスパッタリング法によって、目的とする透明導電膜を成膜する方法である。このとき使用するスパッタリングターゲットは、インジウムの原子比In/(In+Zn)が所望値の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することができるものであればよい。また、スパッタリングは二元以上の多元スパッタでもよいが、成膜ガスについての組成の最適化が容易である、均質かつ大面積の膜を得易い等の理由から、一元スパッタが好ましい。

【0050】方法IBのうちで一元スパッタにより目的とする透明導電膜を成膜する場合、スパッタリングターゲットとしては、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛およびIn₂O₃(ZnO)。(m=2~20)から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなり、インジウムおよび亜鉛を含んでいるものを用いることができる。上記のスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(30)~(36)の

10

20

30

40

50

ものが挙げられる。

【0051】(30)酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲット。

(31) $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種からなる焼結体ターゲット。

(32) $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムおよび/または酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ターゲット。

【0052】(33)酸化インジウムの焼結体からなるディスクの上に酸化亜鉛からなるタブレットおよび/または酸化亜鉛粉末を必要量配置してなるターゲット。

(34) 上記(30)～(32)の焼結体からなるディスクの上に、酸化インジウムからなるタブレット、酸化インジウム粉末、酸化亜鉛からなるタブレットおよび酸化亜鉛粉末から選ばれた少なくとも1種を必要量配置してなるターゲット。

(35)インジウムと亜鉛との合金からなるターゲット。

(36)酸化亜鉛の焼結体からなるディスクの上に酸化インジウムからなるタブレットおよび/または酸化インジウム粉末を必要量配置してなるターゲット。

【0053】方法I Bにおいても、前述した方法I Aによって透明導電膜を成膜する場合と同様に、スパッタリングターゲット全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ と成膜された透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ との間には若干のずれが生じることがある。したがって、スパッタリングターゲット全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は、前述した方法I Aにおける同様に、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、上記(30)～(32)のスパッタリングターゲットのように1枚の焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いた一元スパッタによってインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.55～0.9である透明導電膜を成膜しようとする場合には、前記のスパッタリングターゲットにおけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ を概ね0.45～0.9とすることが好ましい。

【0054】また、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンの他に価数が正3価以上である少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている透明導電膜を方法I Bによって成膜する場合には、インジウム(In)および亜鉛(Zn)の他に所望の第3金属元素を含んでいるスパッタリングターゲットを用いる。ここで、方法I Bでいう「第3金属元素を含んでいるスパッタリングターゲット」とは、当該スパッタリングターゲットがハロゲンを含んでいない点を除いて、前述した方法I Aにおける「第3金属元素を含んでいるスパッタリングターゲット」と同じである。スパッタリングターゲット全体における第3金

属元素の総量の原子比(全第3金属元素) $/ (\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ は、前述した方法I Aにおける同様に、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。

【0055】方法I Bにおいては、スパッタリングターゲットが酸素(O)を含んでいるものである場合には、アルゴンガス等の不活性ガスの他にハロゲン源となるガス(以下、ハロゲン源となるガスを単に「ハロゲン源」という。)を併用した成膜ガス、または不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスの他にハロゲン源を併用した成膜ガスを用いる。また、スパッタリングターゲットが酸素(O)を含んでいないものである場合には、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスの他にハロゲン源を併用した成膜ガスを用いる。

【0056】上記のハロゲン源の具体例としては、特に限定されるものではないが、ハロゲンガス(F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 等)、ハロゲン化水素(HF , HCl , HBr , HI 等)、ハロゲン化炭素(CF_4 , CCl_4 等)、ハロゲン化窒素(NF_3 , NCl_3 等)、ハロゲン化ケイ素(SiF_4 , SiCl_4 等)等が挙げられる。成膜ガスに含まれているハロゲンは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよいので、使用するハロゲン源もまた、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0057】透明導電膜の構成元素とするハロゲンとしては、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたようにフッ素が特に好ましいので、ハロゲン源としては、フッ素ガス(F_2)またはフッ化水素(HF)、フッ化炭素(CF_4)、フッ化窒素(NF_3)、フッ化ケイ素(SiF_4)等のフッ化物を用いることが好ましい。

【0058】ハロゲン源の使用量(導入量)は、個々のスパッタリング装置の特性、成膜条件、スパッタリングターゲット全体の組成、使用するハロゲン源の種類、目的とする透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/ (\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ 等に応じて適宜調整する。この調整は、使用するハロゲン源に含まれている全ての種類のハロゲンの体積をハロゲン分子に換算して求め(以下、この体積を「ハロゲン分子換算の体積」という。)、成膜ガスの体積に占める前記ハロゲン分子換算の体積の比(ハロゲン分子換算の体積) $/ (\text{成膜ガスの体積})$ を適宜選択することにより行うことができる。なお、透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/ (\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ は、前述のように0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。

【0059】なお、方法I Bにおいても、前述した方法I Aにおける同様に、酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用することの要否および酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用する場合の酸素ガスの使用量(導入量)は、スパッタ

10

20

30

40

50

リングターゲットの組成、目的とする透明導電膜の組成、成膜条件等を勘案し、酸素（O）についての組成補償が必要であるか否かに応じて適宜決定される。方法 I Bにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0060】次に、本発明の方法 I Cについて説明する。方法 I Cは、前述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいるスパッタリングターゲットと少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いたスパッタリング法によって、目的とする透明導電膜を成膜する方法である。

【0061】方法 I Cで用いるスパッタリングターゲットにおけるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）／（In＋Zn＋全第3金属元素）は、成膜ガスにハロゲンが含まれていることから、方法 I Aにおける値より低くてもよい。同様に、方法 I Cで用いる成膜ガスにおけるハロゲン源の使用量（導入量）は、スパッタリングターゲットにハロゲンが含まれていることから、方法 I Bにおける値より低くてもよい。これらの点を除けば、方法 I Cで用いるスパッタリングターゲットは方法 I Aで用いるスパッタリングターゲットに準じることができ、方法 I Cで用いる成膜ガスは方法 I Bで用いる成膜ガスに準じることができるので、ここではその説明を省略する。方法 I Cにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0062】上述した方法 I A、方法 I Bおよび方法 I Cのいずれの方法によって透明導電膜を成膜する場合でも、スパッタリングターゲットの純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、当該焼結体ターゲットの相対密度は60%以上とすることが好ましい。相対密度が60%未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

【0063】方法 I A、方法 I Bおよび方法 I Cのいずれの方法においても、真空度、印加電力、基板温度等の成膜条件は、スパッタリングの方法や用いる装置の特性等に応じて種々変わってくるため一概に規定することは困難であるが、例えばDCマグネトロンスパッタリング法による場合には、以下のように設定することができる。

【0064】(i) 真空度、印加電力
スパッタリング時の真空度は 1×10^{-2} ～ 5×10^0 Pa、より好ましくは 5×10^{-2} ～ 5×10^0 Pa、さらに好ましくは 1×10^{-1} ～ 1×10^0 Paとする。また、単位ターゲット面積当たりの印加電力は、0.1 ～ 5 W/cm^2 が好ましい。スパッタリング時の真空度が

1×10^{-2} Paより低圧であっても、また 5×10^0 Paより高圧であっても、プラズマの安定性が悪くなる。また、スパッタリングターゲットへの印加電力が 0.1 W/cm^2 未満では成膜速度が低下し、 5 W/cm^2 より大きいとスパッタリングターゲットのダメージが大きくなり、スパッタリングターゲットが破損するおそれがある。

【0065】(ii) 基板温度

特に限定されるものではなく、一般的な基板温度、すなわち -50°C ～基板の耐熱温度の間ならよいが、基板として透明樹脂基板、特に透明樹脂フィルムを使用する場合には、成膜後の透明樹脂フィルムに反りが生じるのを抑制するうえから、 $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0066】上述のようにして方法 I A、方法 I Bまたは方法 I Cによって透明導電膜が成膜される基板は、ガラス基板、セラミックス基板、金属基板、熱可塑性樹脂基板、熱硬化性樹脂基板、アモルファス基板、カラーフィルタ、薄膜太陽電池等、目的とする透明導電膜の用途に応じて適宜選択される。上記の透明導電膜を透明電極として用いて軽量の液晶表示パネルを得ようとする場合、上記の基板としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の透明樹脂からなるフィルムまたはシートを用いることが好ましく、中でも、透明性、熱的安定性の点から、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂からなるものを用いることが好ましい。

【0067】なお、透明樹脂基板上に上記の透明導電膜を成膜する場合には、当該透明樹脂基板において透明導電膜が設けられる側の表面に架橋性樹脂層を予め設けてもよい。この架橋性樹脂層は、透明樹脂基板と透明導電膜との密着性を向上させるうえで有用である。架橋性樹脂層としては、エポキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、アクリル樹脂等からなるものが好ましい。当該架橋性樹脂層は、所定の材料をスピンコート法、ディップコート法等によって塗布した後にUV硬化法や熱硬化法により架橋させる等の常法により形成することができる。また、透明樹脂基板と架橋性樹脂層との間には、接着層やガスバリアー層を介在させてもよい。接着層の材質としては、エポキシ系、アクリルウレタン系、フェノキシエーテル系の接着剤等が挙げられる。ガスバリアー層は、上記の透明導電膜を最終的に例えば液晶表示パネルの透明電極として利用したときに、液晶への水蒸気や酸素等の拡散を防止するうえで有用である。ガスバリアー層の材質としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン等の有機高分子や、 Al_2O_3 、 SiO_2 ($0 < x \leq 2$)、 ZnO 、T

AlO_2 , AlN , Si_3N_4 , TiN , SiC , BaC 等のセラミックスが挙げられる。接着層やガスバリアー層は、スピコート法、ディップコート法、RFスパッタリング法等の方法により形成することができる。

【0068】以上説明した本発明の方法I（方法IA、方法IBおよび方法IC）によれば、前述した特性、すなわち、基板温度を例えば室温として成膜した場合でも、膜厚が150nmのときの比抵抗が概ね $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という高い導電性を示し、かつ、波長550nmの光に対して150nm厚で95%前後乃至はそれ以上という高い光透過性を示す本発明の透明導電膜を得ることができる。

【0069】次に、本発明の方法IIについて説明する。方法IIは、前述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料（蒸着しようとする材料を意味する。以下同じ。）または少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガス（方法IIにおいては、イオンプレーティング時の雰囲気を形成するために装置内に導入されるガスをいう。以下同じ。）を用いたイオンプレーティング法によって、インジウム（In）、亜鉛（Zn）、酸素（O）および少なくとも1種のハロゲンを必須構成元素とする非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜するものである。

【0070】少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料とハロゲンを含んでいない成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法IIA」といい、ハロゲンを含んでいない蒸着材料と少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法IIB」といい、少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料と少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いて目的とする透明導電膜を成膜する方法を以下「方法IIC」といって、これらの方法毎に詳述する。

【0071】まず方法IIAについて説明すると、この方法IIAでは、上述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料とハロゲンを含んでいない成膜ガスとを用いる。前記の蒸着材料は、インジウムの原子比 $\text{In} / (\text{In} + \text{Zn})$ およびハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/ $(\text{In} + \text{Zn} + \text{全第3金属元素})$ がそれぞれ所望値の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することができるものであればよい。また、イオンプレーティングは、蒸発源を1つのみ使用するもの（以下「一元のイオンプレーティング」という。）であってもよいし、蒸発源を2つ以上使用するもの（以下「多元のイオンプレーティング」という。）であってもよい。多元のイオンプレーティングの場合には、全ての蒸着材料のうちの少なくとも1つが、少なくとも1種のハロゲンを含んでいけばよい。

【0072】なお、ハロゲンの総量の原子比を表す上記の式中の「第3金属元素」は後述するように任意成分で

あり、当該第3金属元素を含有していない場合には、上記の式における「全第3金属元素」の値を0としてハロゲンの総量の原子比を計算する。

【0073】方法IIAのうちで一元のイオンプレーティングによって目的とする透明導電膜を成膜する場合、蒸着材料としては焼結体、顆粒、加圧成形物等を用いることができる。当該蒸着材料としては、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛、 In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなり、インジウム、亜鉛およびハロゲンを含んでいるものを用いることができる。上記の蒸着材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(40)～(45)のものが挙げられる。

【0074】(40)酸化インジウムおよび／またはハロゲン化インジウムと、酸化亜鉛および／またはハロゲン化亜鉛との混合物からなり、ハロゲン化インジウムおよびハロゲン化亜鉛のうちの少なくとも一方を含有しているもの。

(41)酸化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムと、酸化亜鉛および／またはハロゲンが固溶した酸化亜鉛との混合物からなり、ハロゲンが固溶した酸化インジウムおよびハロゲンが固溶した酸化亜鉛のうちの少なくとも一方を含有しているもの。

(42) In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種とハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムとの混合物からなるもの。

【0075】(43) In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種にハロゲンが固溶したもの。

(44) In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムおよび／または酸化亜鉛との混合物で、この混合物に含まれている各物質のうちの少なくとも1つにハロゲンが固溶しているもの。

(45) In_2O_3 （ ZnO ）。（ $m=2 \sim 20$ ）と、酸化インジウム、ハロゲン化インジウムおよびハロゲンが固溶した酸化インジウムから選ばれた少なくとも1種と、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛およびハロゲンが固溶した酸化亜鉛から選ばれた少なくとも1種との混合物からなり、ハロゲン化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲンが固溶した酸化亜鉛のうちの少なくとも1種を含有しているもの。

【0076】また、方法IIAのうちで多元のイオンプレーティングによって目的とする透明導電膜を成膜する場合にも、各蒸着材料としては焼結体、顆粒、加圧成形物

等を用いることができる。この場合、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛、 In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim20$)、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim20$) から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなるものを1つの蒸着材料として、計2つ以上の蒸着材料を用いることができる。このとき、全ての蒸着材料のうちの少なくとも1としてインジウムおよび/または亜鉛ならびにハロゲンを含んでいるものを用い、蒸着材料全体をみたときにインジウム、亜鉛およびハロゲンを含んでいるものを用いる。上記の蒸着材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(50)~(53)のものが挙げられる。

【0077】(50)酸化インジウムからなる蒸着材料とハロゲン化亜鉛からなる蒸着材料。

(51)酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる蒸着材料と、ハロゲン化インジウムおよび/またはハロゲン化亜鉛からなる蒸着材料。

(52) In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上からなる蒸着材料と、ハロゲン化インジウムおよび/またはハロゲン化亜鉛からなる蒸着材料。

(53) In_2O_3 (ZnO)。 ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と酸化インジウムおよび/または酸化亜鉛との混合物からなる蒸着材料と、ハロゲン化インジウムおよび/またはハロゲン化亜鉛からなる蒸着材料。

【0078】蒸着材料に含ませるハロゲンの具体例としてはフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、碘素(I)が挙げられる。一元のイオンプレーティングおよび多元のイオンプレーティングのいずれにおいても、蒸着材料に含まれているハロゲンは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、透明導電膜の構成元素とするハロゲンとしてはフッ素が特に好ましいので、蒸着材料に含ませるハロゲンとしてもフッ素が特に好ましい。

【0079】方法IIAによって透明導電膜を成膜する場合、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ と成膜された透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ との間には若干のずれが生じることがある。したがって、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.55~0.9であることが好ましいわけであるが、方法IIAによってインジウムの原子比 In

$/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.55~0.9である透明導電膜を成膜しようとする場合には、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ を概ね0.45~0.9とすることが好ましい。

【0080】同様に、方法IIAによって透明導電膜を成膜する場合、蒸着材料全体におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ と成膜された透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ との間には若干のずれが生じることがある。したがって、蒸着材料全体におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。方法IIAによってハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ が0.3以下である透明導電膜を成膜しようとする場合の蒸着材料としては、当該蒸着材料全体におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン) $/(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3金属元素})$ が概ね0.35以下であるものを用いることが好ましい。

【0081】インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンの他に価数が正3価以上である少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている透明導電膜を方法IIAによって成膜する場合には、インジウム(In)、亜鉛(Zn)および少なくとも1種のハロゲンの他に所望の第3金属元素を含んでいる蒸着材料を用いる。

【0082】ここで、方法IIAでいう「第3金属元素を含んでいる蒸着材料」とは、一元のイオンプレーティングの場合には、蒸着材料が少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている物質からなっているか、または少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている物質を含んでいることを意味し、多元のイオンプレーティングの場合には全ての蒸着材料のうちの少なくとも1つが、少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている物質からなっているか、または少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている物質を含んでいることを意味する。

【0083】第3金属元素の具体例としては、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、ジルコニウム(Zr)、ゲルマニウム(Ge)、バナジウム(V)、タングステン(W)、ランタン(La)、ルテニウム(Ru)が挙げられる。これらの第3金属元素の中でも、前述のようにスズ(Sn)が特に好ましいので、蒸着材料に含ませる第3金属元素としてもスズ(Sn)が特に好ましい。

【0084】上記の第3金属元素は、単体、酸化物、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、沃化物等。以下同じ。)等の状態で1つの蒸着材料中に含まれていて

10

20

30

40

50

もよいし、他の物質に固溶した状態で1つの蒸着材料中に含まれていてもよい。また、多元のイオンプレーティングの場合には、全ての蒸着材料のうちの1つとして、上記の第3金属元素の単体、酸化物、ハロゲン化物等や、当該第3金属元素が固溶している酸化インジウムまたはハロゲン化インジウム、当該第3金属元素が固溶している酸化亜鉛またはハロゲン化亜鉛、当該第3金属元素とインジウムおよび/または亜鉛との合金等を用いることができる。

【0085】蒸着材料全体における第3金属元素の総量の原子比(全第3金属元素)/(In+Zn+全第3金属元素)は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。透明導電膜における第3金属元素の総量の原子比(全第3金属元素)/(In+Zn+全第3金属元素)は、前述のように0.2以下であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましい。

【0086】方法IIAにおいては、蒸着材料が酸素(O)を含んでいる場合には、アルゴンガス等の不活性ガスからなる成膜ガスまたは不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなる成膜ガスを用いる。また、蒸着材料が酸素(O)を含んでいない場合には、酸素ガスからなる成膜ガスまたは不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなる成膜ガスを用いる。酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用することの要否および酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用する場合の酸素ガスの使用量(導入量)は、蒸着材料の組成、目的とする透明導電膜の組成、成膜条件等を勘案し、酸素(O)についての組成補償が必要であるか否かに応じて適宜決定される。

【0087】なお、方法IIAでいう「酸素(O)を含んでいる蒸着材料」とは、一元のイオンプレーティングの場合には、蒸着材料が酸素(O)を構成元素としている物質からなるか、または酸素(O)を構成元素としている物質を含有していることを意味し、多元のイオンプレーティングの場合には、全ての蒸着材料のうちの少なくとも1つが、酸素(O)を構成元素としている物質からなるか、または酸素(O)を構成元素としている物質を含有していることを意味する。方法IIAにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0088】次に、方法IIBについて説明する。方法IIBは、前述したように、ハロゲンを含んでいない蒸着材料と少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いたイオンプレーティング法によって、目的とする透明導電膜を成膜する方法である。このとき使用する蒸着材料は、インジウムの原子比In/(In+Zn)が所望値の非晶質酸化物からなる透明導電膜を成膜することができるものであればよい。また、イオンプレーティングは二元以上の多元でもよいが、成膜ガスについての組成の最適化が容易である、均質かつ大面積の膜を得易い等の理由から、一元のイオンプレーティングが好ましい。

【0089】方法IIBのうちで一元のイオンプレーティングによって目的とする透明導電膜を成膜する場合にも、蒸着材料としては焼結体、顆粒、加圧成形物等を用いることができる。当該蒸着材料としては、例えば、インジウム金属、亜鉛金属、インジウム-亜鉛合金、酸化インジウム、酸化亜鉛およびIn₂O₃(ZnO)。(m=2~20)から選ばれた単物質またはこれらの物質同士の混合物等からなり、インジウムおよび亜鉛を含んでいるものを用いることができる。上記の蒸着材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、下記(60)~(63)のものが挙げられる。

【0090】(60)酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなるもの。

(61)In₂O₃(ZnO)。(m=2~20)で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種からなるもの。

(62)In₂O₃(ZnO)。(m=2~20)で表される六方晶層状化合物の1種以上と酸化インジウムおよび/または酸化亜鉛との混合物からなるもの。

(63)インジウムと亜鉛との合金からなるもの。

【0091】方法IIBにおいても、前述した方法IIAによって透明導電膜を成膜する場合と同様に、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比In/(In+Zn)と成膜された透明導電膜におけるインジウムの原子比In/(In+Zn)との間には若干のずれが生じることがある。したがって、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比In/(In+Zn)は、前述した方法IIAにおけると同様に、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、方法IIBによってインジウムの原子比In/(In+Zn)が0.55~0.9である透明導電膜を成膜しようとする場合には、蒸着材料全体におけるインジウムの原子比In/(In+Zn)を概ね0.45~0.9とすることが好ましい。

【0092】また、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)および少なくとも1種のハロゲンの他に価数が正3価以上である少なくとも1種の第3金属元素を構成元素としている透明導電膜を方法IIBによって成膜する場合には、インジウム(In)および亜鉛(Zn)の他に所望の第3金属元素を含んでいる蒸着材料を用いる。ここで、方法IIBでいう「第3金属元素を含んでいる蒸着材料」とは、当該蒸着材料がハロゲンを含んでいない点を除いて、前述した方法IIAにおける「第3金属元素を含んでいる蒸着材料」と同じである。蒸着材料全体における第3金属元素の総量の原子比(第3金属元素)/(In+Zn+全第3金属元素)は、前述した方法IIAにおけると同様に、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。

【0093】方法IIBにおいては、蒸着材料が酸素

(O)を含んでいるものである場合には、アルゴンガス等の不活性ガスの他に少なくとも1種のハロゲン源を併用した成膜ガス、または不活性ガスと酸素ガスとの混合

ガスの他に少なくとも1種のハロゲン源を併用した成膜ガスを用いる。また、蒸着材料が酸素(O)を含んでいないものである場合には、酸素ガスの他に少なくとも種のハロゲン源を併用した成膜ガスまたは不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスの他に少なくとも1種のハロゲン源を併用した成膜ガスを用いる。

【0094】上記のハロゲン源の具体例としては、方法IBについての説明の中で例示したものと同じものが挙げられる。透明導電膜の構成元素とするハロゲンとしては、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたようにフッ素が特に好ましいので、ハロゲン源としては、フッ素ガス(F_2)またはフッ化水素(HF)、フッ化炭素(CF_4)、フッ化窒素(NF_3)、フッ化ケイ素(SiF_4)等のフッ化物を用いることが好ましい。

【0095】ハロゲン源の使用量(導入量)は、個々のイオンプレーティング装置の特性、成膜条件、蒸着材料全体の組成、ハロゲン源となるガスの種類、目的とする透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/(In+Zn+全第3金属元素)等に応じて適宜調整する。この調整は、方法IBについての説明の中で述べたように、成膜ガスの体積に占めるハロゲン分子換算の体積の比(ハロゲン分子換算の体積)/(成膜ガスの体積)を適宜選択することにより行うことができる。なお、透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/(In+Zn+全第3金属元素)は、前述のように0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。

【0096】方法IIBにおいても、前述した方法IIAにおけると同様に、酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用することの要否および酸素ガスを含んだ成膜ガスを使用する場合の酸素ガスの使用量(導入量)は、スパッタリングターゲットの組成、目的とする透明導電膜の組成、成膜条件等を勘案し、酸素(O)についての組成補償が必要であるか否かに応じて適宜決定される。方法IIBにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0097】次に、本発明の方法IICについて説明する。方法IICは、前述したように、少なくとも1種のハロゲンを含んでいる蒸着材料と少なくとも1種のハロゲンを含んでいる成膜ガスとを用いたイオンプレーティング法によって、目的とする透明導電膜を成膜する方法である。

【0098】方法IICで用いる蒸着材料におけるハロゲンの総量の原子比(全ハロゲン)/(In+Zn+全第3金属元素)は、成膜ガスにハロゲンが含まれていることから、方法IIAにおける値より低くてもよい。同様に、方法IICで用いる成膜ガスにおけるハロゲン源の使用量(導入量)は、蒸着材料にハロゲンが含まれていることから、方法IIBにおける値より低くてもよい。これらの点を除けば、方法IICで用いる蒸着材料は方法IIAで用いる蒸着材料に準じることができ、方法IICで用い

る成膜ガスは方法IIBで用いる成膜ガスに準じることができるので、ここではその説明を省略する。方法IICにおける成膜条件の具体例については、後述する。

【0099】上述した方法IIA、方法IIBおよび方法IICのいずれの方法によって透明導電膜を成膜する場合でも、蒸着材料の純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0100】また、方法IIA、方法IIBおよび方法IICのいずれの方法においても、真空度、印加電力、基板温度等の成膜条件は、イオンプレーティングの方法や用いる装置の特性等に応じて種々変わってくるため一概に規定することは困難であるが、例えばRFイオンプレーティング法による場合には、以下のように設定することができる。

【0101】(i) 真空度、印加電力

イオンプレーティング時の真空度は成膜可能な真空度であれば特に限定されるものではなく、一般的に $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ Paである。また、印加電圧は成膜可能な印加電圧であれば特に限定されるものではなく、一般的に数十～数千Vである。

【0102】(ii) 基板温度

特に限定されるものではなく、一般的な基板温度、すなわち $-50^\circ\text{C} \sim$ 基板の耐熱温度の間ならよいが、基板として透明樹脂基板、特に透明樹脂フィルムを使用する場合には、成膜後の透明樹脂フィルムに反りが生じるのを抑制するうえから、 $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0103】上述のようにして方法IIA、方法IIBまたは方法IICによって透明導電膜が成膜される基板は、目的とする透明導電膜の用途に応じて適宜選択可能であり、その具体例としては前述した方法I(方法IA、方法IBおよび方法IC)の説明の中で例示したものと同一ものが挙げられる。

【0104】なお、透明樹脂基板上に上記の透明導電膜を成膜する場合には、前述した方法Iによって透明樹脂基板上に上記の透明導電膜を成膜する場合と同様に、当該透明樹脂基板において透明導電膜が設けられる側の表面に架橋性樹脂層を予め設けてもよく、また、透明樹脂基板と架橋性樹脂層との間には、接着層やガスバリア層を介在させてもよい。

【0105】以上説明した本発明の方法II(方法IIA、方法IIBおよび方法IIC)によっても、前述した特性、すなわち、基板温度を例えば室温として成膜した場合でも、膜厚が150nmのときの比抵抗が概ね $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下という高い導電性を示し、かつ、波長550nmの光に対して150nm厚で95%前後乃至はそ

れ以上という高い光透過性を示す本発明の透明導電膜を得ることができる。

【0106】次に、本発明の透明導電積層体について説明する。本発明の透明導電積層体は、前述したように、電気絶縁性の透明基板と、この透明基板上に形成された透明導電膜とを有し、前記透明導電膜が前述した本発明の透明導電膜からなることを特徴とするものである。

【0107】この透明導電積層体を構成している電気絶縁性の透明基板の具体例としては、ガラス基板、セラミックス基板、熱可塑性樹脂基板、熱硬化性樹脂基板、アモルファス基板、カラーフィルタ、薄膜太陽電池等が挙げられる。どのような透明基板を用いるかは、目的とする透明導電積層体の用途や当該透明導電積層体の他の構成要素である透明導電膜の成膜方法等に応じて適宜選択される。

【0108】本発明の透明導電積層体を構成している透明導電膜を透明電極として用いて軽量の液晶表示パネルを得ようとする場合、上記の透明基板としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の透明樹脂からなるフィルムまたはシートを用いることが好ましく、中でも、透明性、熱的安定性の点から、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂からなるものを用いることが好ましい。

【0109】本発明の透明導電積層体は、上述した透明基板上に前述した本発明の透明導電膜を成膜することにより得ることができる。透明導電膜の成膜方法は特に限定されるものではないが、前述した本発明の方法Iまたは方法IIにより成膜することが好ましい。透明樹脂基板上に上記の透明導電膜を成膜する場合には、本発明の方法Iおよび方法IIそれぞれの説明の中で述べたように、透明樹脂基板において透明導電膜が設けられる側の表面に架橋性樹脂層を予め設けてもよく、また、透明樹脂基板と架橋性樹脂層との間には、接着層やガスバリア層を介在させてもよい。

【0110】透明導電膜の膜厚は、目的とする透明導電積層体の用途等に応じて、概ね20～300nmの範囲内で適宜選択可能である。また、透明導電膜は、目的とする透明導電積層体の用途等に応じて、1枚の平膜状や平行ストライプパターン等、所望の形に成形される。透明導電膜の成形は、成膜時に所定形状のマスクを使用することによって行ってもよいし、1枚の平膜状に一旦成膜した後、フォトリソグラフィ法等によって行ってもよい。

【0111】上述のようにして得ることができる本発明の透明導電積層体は、これを構成している透明導電膜が前述した本発明の透明導電膜であることから、高い導電性と高い光透過性を有している。このような特性を有する本発明の透明導電積層体は、液晶表示パネルの構成部

材またはその材料、エレクトロルミネッセンスパネルの構成部材またはその材料等として好適である。そして、本発明の透明導電積層体を液晶表示パネルの構成部材またはその材料として用いた場合には、液晶表示装置の軽量化を図ると共にその大面積化、高精細化、低駆動電力化、高コントラスト化等を図ることが可能になる。

【0112】また、本発明の透明導電積層体を得るにあたって、前述した本発明の方法Iまたは方法IIによって透明導電膜を成膜する場合には、成膜時の基板温度を低温（例えば室温）にしても、所望の導電性および光透過性を有する透明導電積層体を得ることが可能になる。その結果、透明基板として透明樹脂フィルムを用いた場合でも、成膜後の透明樹脂フィルムに反りが生じることを抑制することが可能になり、目的とする透明導電積層体を高い歩留りの下に得ることが可能になる。

【0113】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

透明樹脂基板として厚さ100 μ mのポリカーボネートフィルム（以下「PCフィルム」と略記する。）を用い、表1に示すように、2個のフッ化亜鉛（ZnF₂）タブレット（直径10mm）と4個の酸化亜鉛（ZnO）タブレット（直径10mm）とを酸化インジウム（In₂O₃）の焼結体（純度99.9%以上、相対密度90%）からなる直径4インチのディスク上に配置したものをスパッタリングターゲットとして用いて、以下の要領で透明導電積層体を作製した。

【0114】まず、PCフィルムをRFマグネトロンスパッタリング装置に装着し、真空チャンバー内を2 \times 10⁻¹Paまで減圧した。この後、成膜ガスとしてのアルゴンガス（純度99.99%）を真空圧が0.2Paとなるように真空チャンバー内に導入し、ターゲット印加電圧50W、基板温度室温の条件でスパッタリングを行って、PCフィルム上に透明導電膜を成膜した。これにより、透明導電積層体が得られた。

【0115】上記の透明導電膜の結晶性をX線回折測定により求めたところ、非晶質であった。このときの測定結果を図1に示す。また、この透明導電膜におけるインジウムの原子比In/(In+Zn)およびハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）/(In+Zn+全第3金属元素)（但し、本実施例では全第3金属元素=0である。）、ならびに、当該透明導電膜の膜厚、比抵抗および波長550nmの光の透過率を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0116】なお、インジウムの原子比およびハロゲン（本実施例ではフッ素のみ）の総量の原子比については、透明導電膜の組成をXPS（X線光電子分光分析）により求め、その結果から上記の式を用いて算出した。また、透明導電膜の膜厚は触針法により測定し、比抵抗は、四探針法により測定した表面抵抗に膜厚を乗じるこ

10

20

30

40

50

とにより求めた。そして光の透過率は、PCフィルムをリファレンスとして用いて分光測定（使用機種は島津製作所社製のUV-3100S）により求めた。

【0117】さらに、上記の透明導電積層体から平面視上の大きさが6×6cmの試料を切り出し、この試料を温度25℃、湿度35%の環境下で24時間養生した後、反りの程度を次のようにして求めた。すなわち、養生後の試料を水平な台の上に置き、試料における平面視上の中心部と台表面との間の間隙の高さをノギスを用いて測定して、この値を反りの程度とした。このとき、養生後の試料は、その平面視上の中心部が上に凸となるようにして前記の台上に置いた。この結果を表2に併記する。

【0118】実施例2

表1に示すように、2個の塩化亜鉛($ZnCl_2$)タブレット(直径10mm)と4個の酸化亜鉛(ZnO)タブレット(直径10mm)とを酸化インジウム(In_2O_3)の焼結体(純度99.9%以上、相対密度90%)からなる直径4インチのディスク上に配置したものをスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例1と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0119】実施例3

酸化インジウム(In_2O_3)と酸化亜鉛(ZnO)とフッ化亜鉛(ZnF_2)とを原料として用いて、表1に示す組成の焼結体ターゲット(直径4インチ)を得た。そして、透明樹脂基板として厚さ100μmのPCフィルムを用い、前記の焼結体ターゲットをスパッタリングターゲットとして用いて、以下の要領で透明導電積層体を作製した。まず、PCフィルムをDCマグネトロンスパッタリング装置に装着し、真空チャンバー内を2×10⁻⁴Paまで減圧した。その後、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($Ar:O_2=97:3$ (体積比))を成膜ガスとして用い、当該成膜ガスを真空圧が0.2Paとなるように真空チャンバー内に導入し、ターゲット印加電圧75W、基板温度室温の条件でスパッタリングを行って、PCフィルム上に透明導電膜を成膜した。これにより、透明導電積層体を得られた。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0120】実施例4

インジウムと亜鉛と第3金属元素としてのスズとを用いて表1に示す組成の合金ターゲット(直径4インチ)を

作製した。そして、この合金ターゲットをスパッタリングターゲットとして用い、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)とハロゲン源としてのフッ素ガス(純度99.99%)との混合ガス($Ar:O_2:F_2=70:28.5:1.5$ (体積比))を成膜ガスとして用い、かつ、ターゲット印加電圧を50Wとした以外は実施例3と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0121】比較例1

表1に示すように、フッ化亜鉛タブレットを用いずに計6個の酸化亜鉛(ZnO)タブレット(直径10mm)を酸化インジウム(In_2O_3)の焼結体(純度99.9%以上、相対密度90%)からなる直径4インチのディスク上に配置したものをスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例1と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。前記の透明導電膜はハロゲンを構成元素としていないという点で、本発明の限定範囲外の透明導電膜である。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0122】比較例2

表1に示すように、実施例4で用いたと同一組成のスパッタリングターゲットを用い、かつ、成膜ガスとしてアルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($Ar:O_2=70:30$ (体積比))を用いた以外は実施例4と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。前記の透明導電膜はハロゲンを構成元素としていないという点で、本発明の限定範囲外の透明導電膜である。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0123】比較例3

基板温度を80℃とした以外は比較例2と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。前記の透明導電膜はハロゲンを構成元素としていないという点で、本発明の限定範囲外の透明導電膜である。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0124】比較例4

表 1 に示すように、インジウム (In) と亜鉛 (Zn) と酸素 (O) とを構成元素としている焼結体ターゲット (In_2O_3 (ZnO)₄ で表される六方晶層状化合物と酸化インジウムとのとからなる焼結体ターゲット) をスパッタリングターゲットとして用い、かつ、成膜ガスとしてアルゴンガス (純度 99.99%) と酸素ガス (純度 99.99%) との混合ガス ($\text{Ar} : \text{O}_2 = 1000 : 2.8$ (体積比)) を用いた。そして、真空チャンパー内を 5×10^{-4} Pa まで減圧した後、前記の成膜ガスを真空圧が 0.3 Pa となるように真空チャンパー内 10

*℃の条件で RF マグネトロンスパッタリングを行って、PC フィルム上に透明導電膜を成膜した。これにより、透明導電積層体を得られた。前記の透明導電膜はハロゲンを構成元素としていないという点で、本発明の限定範囲外の透明導電膜である。上記の透明導電膜について、実施例 1 で求めたと同じ項目を実施例 1 と同様にして求めた。また、実施例 1 と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表 2 に示す。

【0125】

【表 1】

表 1

	スパッタリングターゲットの組成	ターゲット印加電力 (W)	成膜ガスの組成
実施例 1	・ディスク In_2O_3 ・タブレット ZnF_2 … 2 個 ZnO … 4 個	50	Ar
実施例 2	・ディスク In_2O_3 ・タブレット ZnCl_2 … 2 個 ZnO … 4 個	50	Ar
実施例 3	In-Zn-F-O ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.82$, $\text{F}/(\text{In}+\text{Zn})=0.04$)	75	$\text{Ar} : \text{O}_2$ $= 97 : 3$ (体積比)
実施例 4	In-Zn-Sn ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.82$, $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})=0.05$)	50	$\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{F}_2$ $= 70 : 28.5 : 1.5$ (体積比)
比較例 1	・ディスク In_2O_3 ・タブレット ZnO … 6 個	50	Ar
比較例 2	In-Zn-Sn ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.82$, $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})=0.05$)	50	$\text{Ar} : \text{O}_2$ $= 70 : 30$ (体積比)
比較例 3	In-Zn-Sn ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.82$, $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})=0.05$)	50	$\text{Ar} : \text{O}_2$ $= 70 : 30$ (体積比)
比較例 4	In-Zn-O ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.67$)	100	$\text{Ar} : \text{O}_2$ $= 1000 : 2.8$ (体積比)

【0126】

【表 2】

表 2

	インジウムの 原子比	ハロゲンの 総量の原子比	膜 厚 (nm)	比 抵 抗 ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	結晶性	光透過率 (%)	反りの程度 (mm)
実施例 1	0.829	0.097	150	2.9	非晶質	95.6	4.5
実施例 2	0.833	0.092	152	3.1	非晶質	94.3	4.4
実施例 3	0.825	0.037	147	3.0	非晶質	95.7	4.5
実施例 4	0.822	0.065	150	2.9	非晶質	95.1	4.6
比較例 1	0.834	—	148	3.6	非晶質	90.8	4.6
比較例 2	0.824	—	151	3.7	非晶質	90.1	4.3
比較例 3	0.822	—	150	1.8	非晶質	91.2	8.2
比較例 4	0.701	—	150	4.2	非晶質	90.2	4.3

【0127】表2に示したように、実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜は、基板温度を室温にして成膜したにもかかわらず、膜厚が150nm前後であるときの比抵抗が $2.9 \times 10^{-4} \sim 3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と低く、導電性に優れている。そして、実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜における波長550nmの光の透過率は94.3～95.7%であり、これらの透明導電膜は優れた光透過性を有している。さらに、実施例1～実施例4で作製した各透明導電積層体を温度25℃、湿度35%の環境下で24時間養生した場合に生じる反りの程度は4.4～4.6mmであり、これらの透明導電積層体は、基板温度を120℃にして透明導電膜を成膜した比較例3の透明導電積層体よりも反りの生じにくいものである。

【0128】一方、ハロゲンを構成元素としていない非晶質酸化物からなる比較例1、比較例2および比較例4の各透明導電膜は、膜厚が150nm前後であるときの比抵抗が $3.6 \times 10^{-4} \sim 4.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜よりも導電性に劣っている。また、比較例1、比較例2および比較例4の各透明導電膜における波長550nmの光の透過率は90.1～90.8%であり、これらの透明導電膜は実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜よりも光透過性に劣っている。比較例3で成膜した透明導電膜は、実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜よりも導電性に優れてはいるものの、その光透過性は実施例1～実施例4で成膜した各透明導電膜よりも劣っている。また、比較例3で作製した透明導電積層体は、上述したように、実施例1～実施例4で作製した各透明導電積層体よりも反りの生じやすいものである。

【0129】実施例5

透明樹脂基板として厚さ100 μm のPCフィルムを用い、酸化亜鉛(ZnO)粉末とフッ化インジウム(InF_3)粉末と酸化インジウム(In_2O_3)粉末との混合粉末の加圧成形物(直径10mm)100個を蒸着材料として用いて、以下の要領で透明導電積層体を作製した。まず、PCフィルムをRFイオンプレーティング装置に装着し、真空チャンバー内を $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで減圧した。この後、成膜ガスとしてのアルゴンガス(純度99.99%)を真空圧が 1×10^{-2} となるように真空チャンバー内に導入し、印加電圧1kV、基板温度室温の条件でイオンプレーティングを行って、PCフィルム上に透明導電膜を成膜した。これにより、透明導電積層体を得られた。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表3に示す。

【0130】実施例6

実施例4で用いた合金ターゲットと同一組成の合金(直径10mm)100個を蒸着材料として用い、かつ、酸素ガス(純度99.99%)とフッ素ガス(純度99.99%)との混合ガス($\text{O}_2 : \text{F}_2 = 98.5 : 1.5$ (体積比))を用いた以外は実施例5と同様にしてPCフィルム上に透明導電膜を成膜し、これにより透明導電積層体を得た。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。また、実施例1と同様にして、上記の透明導電積層体についての反りの程度を求めた。これらの結果を表3に示す。

【0131】

【表3】

表 3

	インジウムの 原子比	ハロゲンの 総量の原子比	膜 厚 (nm)	比 抵 抗 ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	結晶性	光透過率 (%)	反りの程度 (mm)
実施例 5	0.827	0.037	153	3.1	非晶質	94.8	4.6
実施例 6	0.825	0.053	150	3.0	非晶質	95.0	4.4

【0132】表3に示したように、実施例5および実施例6で成膜した各透明導電膜は、基板温度を室温にして成膜したにもかかわらず、膜厚が150nmであるときの比抵抗が $3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ または $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と低く、導電性に優れている。そして、実施例5および実施例6で成膜した各透明導電膜における波長550nmの光の透過率は94.8%または95.0%であり、これらの透明導電膜は優れた光透過性を有している。さらに、実施例5および実施例6で作製した各透明導電積層体を温度25℃、湿度35%の環境下で24時間養生した場合に生じる反りの程度は4.6mmまたは4.4mmであり、これらの透明導電積層体は、実施例1～実施例4で作製した各透明導電積層体と同様に反り

の生じにくいものである。

【0133】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明導電膜は低基板温度下に成膜した場合でも優れた導電性および光透過性を示すものである。したがって本発明によれば、例えば液晶表示装置に対して近年求められている大面積化、高精細化、低駆動電力化、高コントラスト化等の要望を、透明電極用の基板として透明樹脂基板を使用することによって当該液晶表示装置の軽量化を図りつつ実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で成膜した透明導電膜についてのX線回折測定の結果を示すグラフである。

【図 1】

